

2009 年度 修士論文要旨

海洋の光合成を担うカロテノイド、ペリジニンはなぜ C37 であるのか？

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 勝村研究室 長谷川 慎二

植物性プランクトンである渦鞭毛藻から単離されたカロテノイド、ペリジニンは、吸収した光エネルギーをほぼ 100% の効率でクロロフィル a へ伝達することで知られている。ペリジニンは、特異なアレン結合、イリデンブテノリド環、そして一般的なカロテノイドより炭素数が 3 個少ない 37 個から構成されている (Figure 1)。ペリジニンの超効率的エネルギー伝達はこの特徴的な構造に起因すると推測されており、ペリジニンが数十億年という歳月をかけてその姿を変化させ、現在の特徴的な構造を獲得したものと推測される。

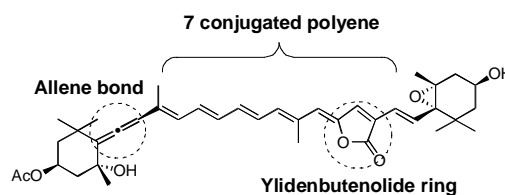


Figure 1. Structure of Peridinin

分子分光学によるペリジニンに関する研究で注目を集めているのが、Intramolecular Charge Transfer (ICT) 準位と呼ばれる新しいエネルギー準位である。この ICT 準位は共役系にカルボニル基を持つカロテノイドにおいて観測され、一般に高いエネルギー伝達効率を示すことが明らかになっている。しかしこの新たなエネルギー準位に関する詳細は分かっておらず、その解明が望まれている。

これまでに我々の研究室では、ペリジニンの超効率的なエネルギー伝達の解明をめざして、ペリジニンの特異なアレン結合、イリデンブテノリド環に注目した類縁体の合成を行っている。そこで演者は、ペリジニンの特異な炭素数 37 に注目した。ペリジニンの 3 つの炭素数の欠如は、イソプレン骨格由来のメチル基とオレフィンによるものであり、補助集光色素として本質的に重要なオレフィンに注目した類縁体を合成することとした。すなわち、C37-ペリジニンの共役鎖を 2 つ短くした C33-ペリジニン類縁体、共役鎖を 1 つ短くした C35-ペリジニン類縁体、共役鎖を 1 つ長くした C39-ペリジニン類縁体である (Figure 2)。

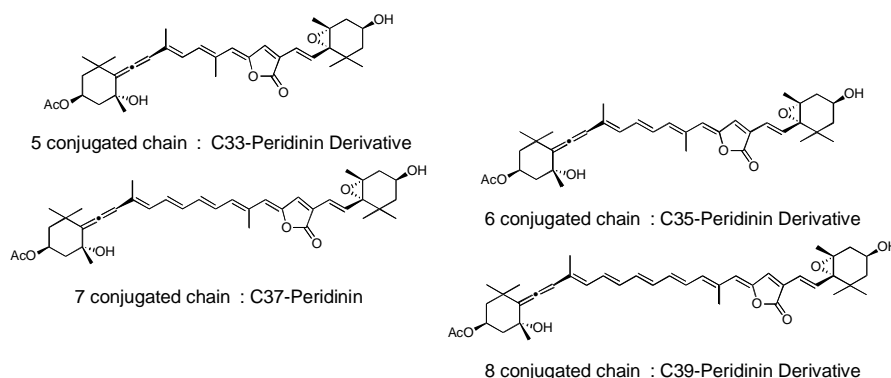
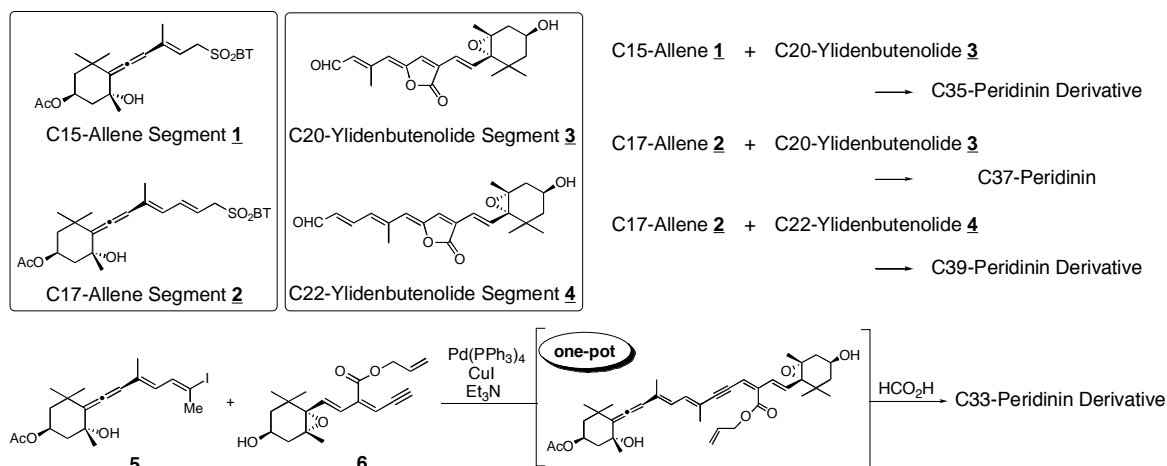


Figure 2. C33, 35, 39-Peridinin Derivative

実際の合成において C35, C39-ペリジニン類縁体はペリジニン合成法を基に、ペリ

ジニンの合成で用いられた C17-アレンセグメント **2** よりも共役鎖が 1 つ短い C15-アレンセグメント **1** と、やはりペリジニン合成中間体の C20-イリデンブテノリドセグメント **3** よりも共役鎖が 1 つ長い C22-イリデンブテノリドセグメント **4** を設定し、これらセグメントを組み合わせることで合成することができた。一方 C33-ペリジニン類縁体は、C20-イリデンブテノリドセグメント **3** の中間体であるアセチレン化合物 **6** と、ビニルヨウ素化合物 **5** から合成することができた (Scheme 1)。



Scheme 1. C33, 35, 39-Peridinin Synthesis

超効率エネルギー伝達においてペリジニンはなぜ C37 であるのかを解明すべく、共同研究者により C33,35,39-ペリジニン類縁体の分光学的測定が行われた。その結果、これまで仮定の領域を出なかった分子内電荷移動 (Intramolecular Charge Transfer: ICT) に基づく新たなエネルギー準位である ICT エネルギー準位の存在を明確にすることができた。またそれとともに、ICT エネルギー準位の性質についても興味深い実験結果が得られた。

一方、これまでの研究によりイリデンブテノリドの存在の必要性は明らかとなったが、ペリジニンにおけるイリデンブテノリドの位置の必然性については分かっていない。そこでイリデンブテノリドを左にずらした Ylidebutenolide Shifted ペリジニンの合成を行うこととした (Figure 3)。

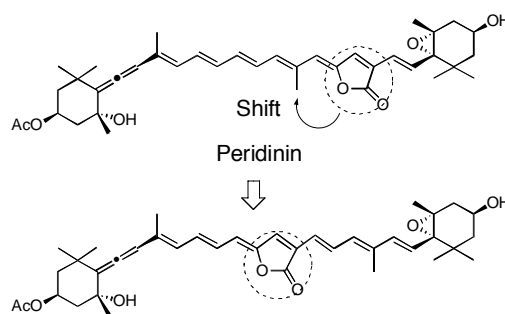
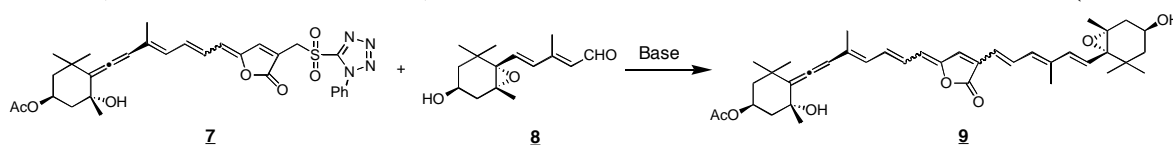


Figure 3. Ylidebutenolide Shifted Peridin

現在、**7**と**8**の合成を完了し、これらの改良ジュリア反応を検討中である (Scheme 2)。



Scheme 2. Modified Julia Olefination